

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

24.01.00

17

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 1月 5日

09/868657

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第000645号

出願人  
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

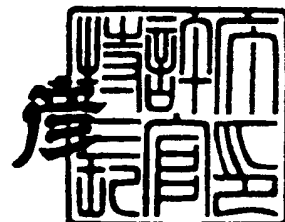
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特2000-3011542

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 TKS-3767  
 【提出日】 平成11年 1月 5日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08G 65/00  
 C07F 7/18

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 3 丁目 - 4 - 1 3

【氏名】 伊藤 裕史

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4 丁目 - 1 0 - 3 6

【氏名】 尾高 英年

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 丁目 3 1 - 1 7 三青荘

【氏名】 城野 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区美賀多台 2 丁目 9 - 4

【氏名】 岩切 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市須磨区北落合 5 丁目 - 2 1 - 1 7

【氏名】 川久保 文夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

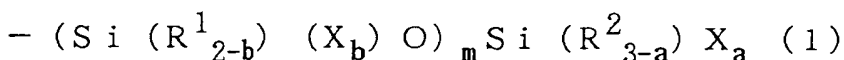
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 85% 以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー、及び (II) 補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 (I) 成分の分子鎖末端に存在する反応性ケイ素基が一般式 (1) :

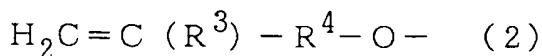


(式中  $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なった炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(R')$  )<sub>3</sub> SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$  または  $R^2$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $R'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $X$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$  が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0、1、2 または 3 を、 $b$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また  $m$  個の  $-(Si(R^1_{2-b})(X_b)-O-$  基における  $b$  について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$  を満足するものとする) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

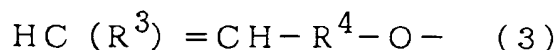
【請求項 3】 (I) 成分である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーが複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルオリゴマーから誘導される、請求項 1 又は 2 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 反応性ケイ素基の導入方法が

(a) 1 分子中に一般式 (2) :



(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(3):



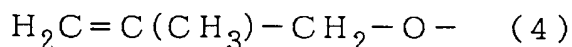
(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b)反応性ケイ素基含有化合物とを、(c)VII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法である請求項1～3記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 VII族遷移金属触媒(c)が白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 (I)成分である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの主鎖が主にポリプロピレンオキサイドからなることを特徴とする請求項1～5記載の硬化性樹脂組成物。

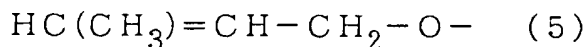
【請求項7】 一般式(2)および(3)において、 $R^3$ が $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ のいずれかであることを特徴とする請求項1～6記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 不飽和基が一般式(4):



で表されることを特徴とする請求項1～7記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 不飽和基が一般式(5):



で表されることを特徴とする請求項1～7記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 (I)成分であるポリエーテルオリゴマーの数平均分子量が $M_n > 12,000$ である請求項1～9記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項11】 ダイレクトグレージング工法により車両にガラス部材を取り付ける方法において、シーリング材として請求項1～10記載の硬化性樹脂組成物を用いる車両へのガラス部材の取り付け方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、補強性フィラーを含む新規なシーリング材組成物及びこの組成物を用いたダイレクトグレージング工法による車両へのガラス部材の取り付け方法に関する。

【0002】

## 【従来技術】

自動車のフロントガラスやリアガラス等、車両の開閉しない窓ガラスはダイレクトグレージング (Direct Glazing) と呼ばれる方法で自動車本体に取り付けられることが多い。ダイレクトグレージングとは高い接着強度を有するシーリング材 (接着剤ともいえる) を用いてガラスを直接自動車本体に取り付ける方法である。車両用ダイレクトグレージングに用いるシーリング材は、(1) シーリング材自体が破損しないようにそれ自身、高い機械強度を有すること、具体的には、3 MPa 以上の破断強度を有すること、(2) ガラスとシーリング材との間あるいは本体とシーリング材との間の接着強度が高いこと、(3) ある程度の硬さを持ちかつ振動や衝撃がガラスに伝わらないようにシーリング材がゴム弾性を有すること、具体的には 1 MPa 以上の 100% 伸長時モジュラス及び 200% 以上の破断時伸びがあるゴム弾性体であること、(4) 作業を早めるためガラスを本体に取り付けた後、シーリング材が速やかに硬化すること、具体的には室温で空气中に放置後 10~50 分程度で表面硬化すること、(5) 施工後の早期物性発現のため、シーリング材の深部硬化性が速いこと、具体的には 1 日後に表面から 4 mm 以上硬化することなどの性質を有することが必要である。

【0003】

現在ダイレクトグレージングに用いるシーリング材は湿分硬化性のウレタンシーリング材が用いられている。

【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ウレタンシーリング材に代わる新規なシーリング材の提供及

びこれを用いたダイレクトグレージング方法を提供することにある。すなわち本発明の目的は十分な機械強度、接着強度、ゴム弾性及び作業性を有する新規な硬化性組成物及びこの組成物を用いたダイレクトグレージング方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

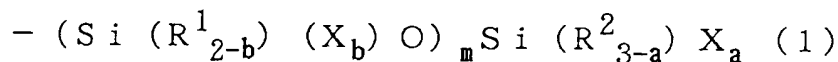
そこで本発明者らは、鋭意検討を行ったところ、(I) 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー、及び(II) 補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物をダイレクトグレージング工法による車両へのガラス部材の取り付け方法に使用した場合に十分な機械強度、接着強度、ゴム弾性及び作業性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

すなわち本発明の第1は、(I) 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー、及び(II) 補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物に関する。

#### 【0007】

好ましい実施態様としては、(I) 成分の分子鎖末端に存在する反応性ケイ素基が一般式(1)：



(式中 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2ま

たは3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の $-Si(R^{1}_{2-b})(X_b)-O-$ 基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする)で表わされる化合物であることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

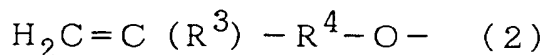
## 【0008】

更に好ましい実施態様としては、(I)成分である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーが複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルオリゴマーから誘導される硬化性樹脂組成物に関する。

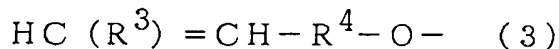
## 【0009】

更に好ましい実施態様としては、反応性ケイ素基の導入方法が

(a) 1分子中に一般式(2)：



(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(3)：



(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b)反応性ケイ素基含有化合物とを、(c)VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法である硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0010】

更に好ましい実施態様としては、VIII族遷移金属触媒(c)が白金ービニルシロキサン錯体、白金ーオレフィン錯体からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0011】

更に好ましい実施態様としては、(I)成分である反応性ケイ素基含有ポリエ



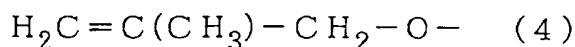
ーテルオリゴマーの主鎖が主にポリプロピレンオキサイドからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0012】

更に好ましい実施態様としては、一般式(2)および(3)において、 $R^3$ が $C H_3$ 、 $C H_2 C H_3$ のいずれかであることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0013】

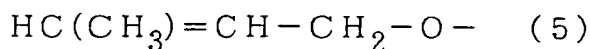
更に好ましい実施態様としては、不飽和基が一般式(4)：



で表されることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0014】

別の好ましい実施態様としては、不飽和基が一般式(5)：



で表されることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0015】

更に好ましい実施態様としては、(I)成分であるポリエーテルオリゴマーの数平均分子量が $M_n > 12,000$ である硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0016】

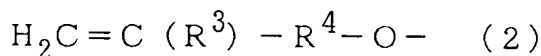
本発明の第2は、ダイレクトグレージング工法により車両にガラス部材を取り付ける方法において、シーリング材として前記硬化性樹脂組成物を用いる車両へのガラス部材の取り付け方法に関する。

## 【0017】

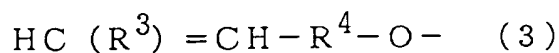
## 【発明の実施の形態】

本発明に使用される反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上であることが必要である。このような反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法としては、例えば

(a) 1分子中に一般式(2)：



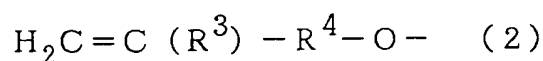
(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(3)：



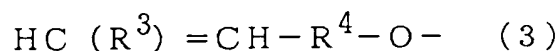
(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b)反応性ケイ素基含有化合物とを、(c)VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させ、ポリエーテルに反応性ケイ素基を導入することを特徴とする、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法により得られる。

【0018】

更に詳細に説明すると、(a)成分である不飽和基を有するポリエーテルオリゴマーとしては、1分子中に一般式(2)：



(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)、または一般式(3)：



(式中 $R^3$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $R^4$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテル系オリゴマーであればよい。 $R^3$ としては例えば直鎖アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルやアリール基、例えばフェニル基等を示すことができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応性の点からは、 $CH_3-$ 、 $CH_3CH_2-$ が好ましく、 $CH_3-$ が特に好ましい。 $R^4$ としては水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される

1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基で、例えば  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等の基が例示される。合成が容易である点で $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ が好ましく、さらに、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

## 【0019】

また、このような不飽和基の具体的な構造としては、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))- \text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ などが挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ が好ましい。さらに原料入手、および合成の容易さから $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ が特に好ましい。

## 【0020】

(a) 成分のポリエーテルオリゴマーの分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が1,000から100,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの硬化物が脆くなり、100,000を越えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、またポリマーの粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,000から100,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの粘度の点から好ましく、12,000~100,000であることが機械物性発現上特に好ましい。

## 【0021】

また(a)成分のポリエーテルオリゴマーの主鎖構造としては、 $-\text{R}-\text{O}-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、Rは水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭

素数 1 から 2 0 の 2 価の有機基であればよい。また繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2 つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに主鎖中に分岐構造を有していても良い。本発明の (a) 成分は、例えば以下に示す種々の方法で得ることができるヒドロキシ基含有ポリエーテルを用いることができる。

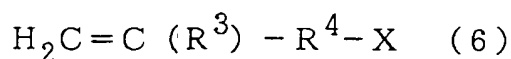
## 【0 0 2 2】

本発明の (a) 成分を得るにはアルキレンオキサイド類、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\alpha$ -ブチレンオキサイド、 $\beta$ -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキシド、およびアルキルまたはアリルまたはアリアルグリシジルエーテル類、具体的にはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の 2 個から 1 2 個の炭素原子を有する置換または非置換エポキシを用い、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、水素化ビスフェノール A、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の 2 価アルコール又は多価アルコール及び水酸基を有する各種のオリゴマーを開始剤として種々の触媒の存在下開環重合させることによって得られるポリエーテルを使用することができる。この重合の触媒としては KOH、NaOH 等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が好ましいがそれ以外のものであってもよい。

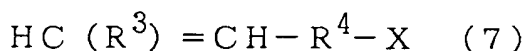
## 【0 0 2 3】

このような、水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに不飽和基を導入して (a)

成分を製造する方法としては、公知の方法を用いればよく、たとえば水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法などが挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリエーテルオリゴマーの水酸基末端のメタルオキシ化により  $\text{—OM}$  ( $M$ は  $\text{Na}$  または  $\text{K}$ ) を生成した後、一般式 (6) :



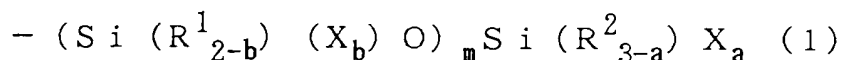
(式中  $\text{R}^3$  は炭素数 10 以下の炭化水素基、 $\text{R}^4$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基、 $\text{X}$  はハロゲン)、または一般式 (7) :



(式中  $\text{R}^3$  は炭素数 10 以下の炭化水素基、 $\text{R}^4$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基、 $\text{X}$  はハロゲン) で示される有機ハロゲン化合物と反応させて末端に不飽和基を有するポリエーテルを製造する方法が挙げられる。

#### 【0024】

本発明でいう反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが代表的なものを示すと例えば一般式 (1) で表される基が挙げられる。



(式中  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は同一または異なった炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(\text{R}')$ <sub>3</sub>  $\text{SiO—}$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $\text{R}'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$  が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0、1、2 または 3 を、 $b$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また  $m$  個の  $-(\text{Si}(\text{R}^1_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$  基における  $b$  について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$  を満足するもの

とする)。

【0025】

上記Xのうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

【0026】

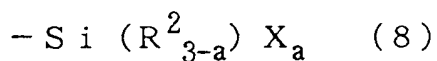
この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なってもよい。

【0027】

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程度でもよい。

【0028】

なお、下記一般式(8)で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好ましい。



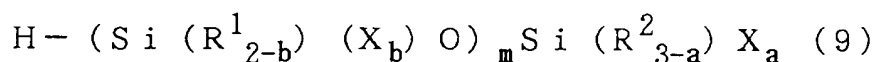
(式中 $\text{R}^2$ 、X、aは前記と同じ。)

【0029】

また上記一般式(1)における $\text{R}^1$ 、および $\text{R}^2$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $\text{R}'$ がメチル基やフェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}'$ としてはメチル基が特に好ましい。

【0030】

本発明でいう反応性ケイ素基含有化合物とは、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に1個以上有し、かつ1個以上のSi-H基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば下記一般式(9)で表される化合物が挙げられる。



(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ 、 $b$ 、及び $m$ は、上記一般式(1)に記載した基と同様のものである。)

### 【0031】

具体的には、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリメチルシロキシメチルクロルシラン、1,1,3,3-テトラメチル-1-ブロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロキシシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、トリス(アセトキシメート)シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

### 【0032】

更に本発明においては、得られる末端シリル基中の加水分解性基 $\text{X}$ を他の加水分解性基 $\text{Y}$ に変換することができる。特に $\text{X}$ 基がハロゲンである場合には水分による硬化に際し刺激臭の強いハロゲン化水素を発生させるので他の加水分解性基に変換することが好ましい。変換しうる加水分解性官能基としてはアルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基

およびメルカプト基などが挙げられる。ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えばアルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、ter-ブタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類、③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類、④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体例に挙げられる。特に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行うことができ好ましい結果が得られる。同様にアシルオキシ基に変換する方法としては、①酢酸およびプロピオン酸の如きカルボン酸類、②無水酢酸のような酸無水物、③カルボン酸類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミノオキシ基に変換する方法としては、①N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-メチルフェニルヒドロキシルアミン及びN-ヒドロキシルピロリジンのようなヒドロキシルアミン類、②ヒドロキシルアミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミド基に変換する方法としては、①N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N-メチルフェニルアミン及びピロリジンの如き1級および2級アミン類、②1級及び2級アミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様に酸アミドに変換する方法としては、①アセトアミド、ホルムアミド及びプロピオンアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類、②該酸アミド類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。；アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；N-オクチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを



組み合わせた反応系を使用すれば、それぞれケトキシメート基およびメルカプト基に一部変換させることができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシル基に変換させることができる。上述した如くハロゲン官能基の場合だけ、他の加水分解性官能基に変換するのではなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用することも可能である。

## 【0033】

本発明においてVIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロキサン、環状シロキサンが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1,1,3,3-テトラメチル1,3-ジビニルジシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例としては1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、1,5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1,9-デカジエンが特に好ましい。

## 【0034】

なお白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号に開示されている。

## 【0035】

触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基1モルに対して白金触媒を $10^{-1}$ から $10^{-8}$ モル使用することが好ましく、更に好ましくは $10^{-3}$ から $10^{-6}$ モルの範囲で使用することができる。触媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒

消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

【0036】

本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応は、通常10～150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの溶剤を用いることができる。

【0037】

ヒドロシリル化反応の反応促進という点では、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平8-283339）や硫黄添加を行うのが好ましい。硫黄の添加は高価な白金触媒の増量などに伴うコストアップや残留触媒の除去などの問題を起こさず製造時間の短縮を可能とし製造コスト削減、さらには生産性のアップに寄与する。硫黄化合物としては硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、チオケトン等が挙げられ、特に硫黄が好ましいがこれに限定されるものではない。液相反応系に硫黄化合物を添加するには、例えば反応液や溶媒の一部にあらかじめ硫黄化合物を溶解混合してから全体に一様に分散することができる。例えばトルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に硫黄化合物を溶解してから添加することができる。

【0038】

硫黄化合物の添加量については、例えばその量が金属触媒モル数を基準として0.1～10倍量、もしくはアルケニル基のモル数を基準として0.002～0.1倍量、あるいは反応液全体重量を基準として1～500ppmであるような範囲で設定することができる。添加量が少ないと本発明の効果が十分に達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎる場合には触媒活性を低下させたり、反応を阻害するような問題が起こる場合も有り、添加量を適切に選定することが好ましい。

【0039】

本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下で

も行うことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることが好ましい。また、特に高分子化合物のヒドロシリル化を行う場合においては、液状化や粘度低下のために溶媒を用いる方法が好ましい。高分子化合物の製品化工程において加えられる可塑剤を反応溶媒とすることもできる。このような可塑剤としては例えば、ポリブテン、水添ポリブテン、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル等の炭化水素系化合物、BA A-15（大八化学）、P-103、W320（大日本インキ）、PN-150（アデカアーガス）などのアジピン酸エステル化合物、TOTM、TITM（新日本理化）、W-700（大日本インキ）などのトリメリット酸エステル系化合物、NS-100、NM-26、NP-24、PS-32、PW-32、PX-32（出光興産）などの石油系プロセスオイル類、アルケン-68（日石油洗剤）、BF-1000（アデカアーガス）、KE-828（荒川化学）、DOTP（新日本理化）などが好ましく、加熱減量が小さいといった点で、アルケン-68、PS-32、PW-32、PX-32、DOTP、NS-100、TOTMなどが特に好ましいが必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【0040】

本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応において、ヒドロシリル化反応を行う際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみからなってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応を行う際には、可燃性物質取扱いの安全性の観点から反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することがある。しかしながら、反応器気相部を窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で行った場合には、ヒドロシリル化の反応系条件によっては反応速度が低下する場合もある。

#### 【0041】

本発明の製造方法におけるヒドロシリル化反応では、反応器気相部の酸素濃度を爆発性混合組成を回避する値に設定することにより、酸素存在下で安全にヒド

ロシリル化反応を促進することができる。反応器気相部の酸素濃度は、例えば0.5～10%とすることができる。

#### 【0042】

さらにヒドロシリル化反応においてポリエーテルオリゴマー、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えばフェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることもできるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】

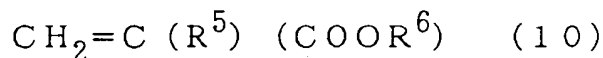
このようにして合成された反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの反応性ケイ素基はポリエーテルオリゴマーの各分子鎖末端に対し、平均して少なくとも0.1個存在するのがよく、硬化性の点からは好ましくは0.5から5個存在するのがよい。さらに好ましくは、0.8から2個存在するのがよい。良好なゴム弾性挙動を示す硬化物が得られる点からは、0.9から1個存在するのが特によい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

#### 【0044】

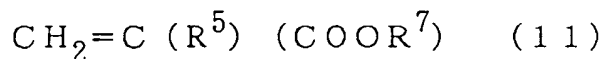
上記(I)成分に用いる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

#### 【0045】

さらに (I) 成分として反応性ケイ素基を有するポリエーテルオリゴマーの変性体を用いることもできる。代表的な変性体としては反応性ケイ素基を有するポリエーテルオリゴマー存在下に下記一般式 (10) で表される炭素数 1~8 のアルキル基を有するアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸エステルモノマーと下記一般式 (11) で表される炭素数 10 以上のアルキル基を有するアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られる変性体である。この変性体を用いると硬化性樹脂組成物の硬化物の耐候性が改善される。



(式中  $\text{R}^5$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^6$  は炭素数 1 から 8 のアルキル基を示す)



(式中  $\text{R}^5$  は前記に同じ。 $\text{R}^6$  は炭素数 10 以上のアルキル基を示す)

前記一般式 (10) の  $\text{R}^6$  としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数 1~8、好ましくは 1~4、さらに好ましくは 1~2 のアルキル基を挙げることができる。なお一般式 (10) で表されるモノマーは 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

#### 【0046】

前記一般式 (11) の  $\text{R}^7$  としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などの炭素数 10 以上、通常は 10~30、好ましくは 10~20 の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式 (11) で示されるモノマーは 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

#### 【0047】

式 (10) のモノマーと式 (11) のモノマーの混合比は、重量比で 95:5~40:60 が好ましく、90:10~60:40 がさらに好ましい。

この重合には式 (10) 及び式 (11) 以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジ

ルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどのモノマーが挙げられる。この場合、重合した式(10)及び式(11)のモノマーの合計が重合したモノマー全体の50重量%以上、特に70重量%以上であることが好ましい。

## 【0048】

シリル化率の測定方法は種々の方法が考えられるが、現在のところNMRによる測定方法によって正確な値を得ることができる。NMRにより反応性ケイ素基の導入された末端と導入されていない末端の比率を算出することでシリル基導入率を求めることができる。

## 【0049】

本発明の(I)成分である反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーでの各分子鎖末端に対する反応性ケイ基の導入率は平均して85%以上であるが、より優れた物性発現のためには90%以上であることが好ましい。

## 【0050】

このようにして合成された反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは硬化触媒の存在下で、大気中の水分により常温で硬化し、金属、ガラスなどに密着性の良い塗膜を与え、建造物、航空機、自動車等の被膜組成物、密封組成物、塗料組成物、接着剤組成物として有用である。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を使用することができる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0051】

本発明の(II)成分である補強性フィラーは、一般にゴムの補強性フィラーとして知られているものであり、公知のものが使用できる。(II)成分は硬化物の力学物性を改善し、弾性率(モジュラス)及び破断強度を大きくするものであり、強度が必要である自動車ガラス用シール材への適用には必須である。

## 【0052】

(I I) 成分の具体例としては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、溶融シリカ、沈降性シリカ等のシリカ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。上記の(I I) 成分は単独で用いてもよく、複数種を組み合わせてもよい。

【0053】

(I I) 成分の使用量は(I) 成分のポリエーテルオリゴマー100重量部に対して0.1~500部、さらには10~200部の範囲が好ましい。0.1部未満の場合、効果が出にくく、500部を超えると作業性及び硬化物の力学特性への悪影響が出る場合があり好ましくない。

【0054】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じ種々の可塑剤、充填剤、溶剤やその他の添加剤などを添加することができる。

【0055】

前記可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類やジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類やトリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤やポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類やポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類等が挙げられる。

【0056】

特に組成物の貯蔵安定性、貯蔵後の硬化速度の低下を防ぐためポリエーテル類の使用が好ましい。

【0057】

これら可塑剤は単独もしくは混合して使用できる。これらの可塑剤は反応性素基ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー100重量部に対して20~400重量部程度使用する。

## 【0058】

前記充填剤の具体例としては、例えば、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、無水ケイ酸、石英粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の無機充填剤や粉末ゴム、再生ゴム、熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレン等の中空体等が有機充填剤としてあげられる。これらの充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0059】

補強性フィラー以外の充填剤の使用量は作業性の点から（I）成分のポリエーテルオリゴマー100重量部に対して3～300部程度が好ましく、10～150部程度が更に好ましい。

## 【0060】

前記溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン等のケトン類のごとき非反応性の溶剤が挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。

## 【0061】

前記その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の老化防止剤、接着付与剤等やカーボンプラックの加工助剤である高級脂肪酸塩または高級脂肪酸エステルが挙げられる。

## 【0062】

（I）成分、（II）成分を含有する本発明の硬化性樹脂組成物の製造法は特



に限定されず、例えば (I) 成分、(II) 成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて混練りする方法、溶剤を用いて各成分を溶解させ混合する等の通常の方法が採用されうる。またこの組成物は 1 液型あるいは 2 液型いずれの組成物とすることも可能である。

#### 【0063】

また車両にガラス部材を取り付ける方法としては公知のものを用いることができる。

#### 【0064】

例えば、自動車のフロントガラスやリアガラス等、車両の開閉しない窓ガラスは、高い接着強度を有するシーリング材（接着剤ともいえる）を用いてガラスを直接自動車本体に取り付ける方法であるダイレクトグレーズング (Direct Glazing) と呼ばれる方法で自動車本体に取り付けられることが多い。このダイレクトグレーズング法で用いるシーリング材は、(1) シーリング材自体が破損しないようにそれ自身、高い機械強度を有すること、具体的には、3 MPa 以上の破断強度を有すること、(2) ガラスとシーリング材との間あるいは本体とシーリング材との間の接着強度が高いこと、(3) ある程度の硬さを持ちかつ振動や衝撃がガラスに伝わらないようにシーリング材がゴム弾性を有すること、具体的には 1 MPa 以上の 100% 伸長時モジュラス及び 200% 以上の破断時伸びがあるゴム弾性体であること、(4) 作業を早めるためガラスを本体に取り付けた後、シーリング材が速やかに硬化すること、具体的には室温で空气中に放置後 10～40 分程度で表面硬化すること、(5) 施工後の早期物性発現のため、シーリング材の深部硬化性が速いこと、具体的には 1 日後に表面から 4 mm 以上硬化することなどの性質を有することが必要である。

#### 【0065】

##### 【実施例】

本発明をより一層明らかにするために、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 合成例

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライ

ム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、水酸基価  $0.083 \text{ mmol/g}$ 、よう素価  $0.38 \text{ g/100 g}$ 、粘度  $45 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して  $1.2$  倍当量の  $\text{NaOMe}$  のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに 3-クロロ-2-メチル-1-プロペン を添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー  $100 \text{ g}$  に対しヘキサン  $10 \text{ g}$  を加えて  $90^\circ\text{C}$  で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去後、窒素置換し、これに対し白金ビニル触媒（白金換算で  $3$  重量% のトルエン溶液） $200 \text{ ppm}$  を加え、反応器の気相部分に酸素を  $6 \text{ vol}\%$  含有する窒素を常圧で仕込んだ。マグネティックスターラーで攪拌しながら酸化防止剤として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを  $0.5 \text{ g}$  と、硫黄を  $1 \text{ eq/Pt}$  の割合で混合し、 $\text{DMS}$   $2.5 \text{ g}$  をゆっくりと滴下した。その混合溶液を  $90^\circ\text{C}$  で反応させ経時で反応を見た。経時でシリル基導入率を測定したところ 6 時間でジメトキシメチルシリル基導入率は  $97\%$  に達した。反応後、未反応の  $\text{DMS}$  を減圧下留去した。得られた反応物の  $^1\text{H-NMR}$  分析から、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は  $98:2$  であった。また得られた反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの数平均分子量は約  $20,000$  であった。

#### 実施例 1

表 1 に示す配合剤を添加して硬化性樹脂組成物を得た。操作はプラネタリーミキサーを用い、炭酸カルシウム及びカーボンブラックを加熱乾燥の後、合成例で得たオリゴマーとその他の配合剤を加え混練りした。

【0066】

【表 1】

		実施例 (p h r)	
		1	2
アクリル基末端ポリエチレンオキシド (合成例)		1 0 0	1 0 0
可塑剤	P P G 系可塑剤 (注1)	5 0	5 0
カーボンブラック	旭カーボン社製 # 7 0	3 0	3 0
カーボンブラック	旭カーボン社製 # 5 5	4 0	4 0
膠質炭酸カルシウム	白石工業社製 白艶華CCR	5 0	5 0
加工助剤	ステアリン酸メチル	0	5
シラノール縮合触媒	日東化成社製 材スタンU-220	2	2
紫外線吸収剤	日本ケイ化工業社製 チズル 327	1	1
光安定剤	三共社製 サノール LS-770	1	1

注1；アクリル基末端、平均分子量 1 0 0 0 0 のオキシプロピレン重合体を示す

硬化性樹脂組成物の性質あるいは硬化物の物性測定は次のようにして行った。

#### (1) 表面硬化性

得られた硬化性樹脂組成物を上面開放の容器に充填し、23℃、60%RHの雰囲気下で硬化させ組成物表面での糸引き現象の消失する時間（皮張り時間）を測定した。

#### (2) 力学特性

硬化性樹脂組成物をポリエチレンフィルム上に3mmの厚みに伸ばし、23℃、60%RHの雰囲気下で一定時間放置した。これをJISK6301に従って3号ダンベルを作成し、引張り速度200mm/分で引張り特性（100%伸長時モジュラス（M100）、破断強度（TB）、破断時伸び（EB））を測定した。

#### (3) 深部硬化性

硬化性樹脂組成物を上面開放の容器に充填し、23℃、60%RHの雰囲気下で一定時間放置したのち、硬化層をとりだしこの中央部の厚さを硬化深さとして測定した。厚さが厚いほど深部硬化性に優れる。

#### (4) 接着強度

セラミックコートガラス (25mm×120mm×5mm) と E D 鋼板 (25mm×100mm×0.8mm) を用い、J A S O (M 3 3 8 - 8 9) 規定の 9.23 項せん断接着強さに基づき評価を行った (専用プライマー塗布)。

#### 比較例 1、2

比較例として既存の補修用ダイレクトグレージング用ポリウレタンシーラント (比較例 1 は Essex 社製 U-418、比較例 2 は 3 M 社製 Ultrafast) を評価した。

#### 【0 0 6 7】

これらの評価結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 6 8】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
皮張り時間 (分)		3 3	4 3	3 9	1 7
引張り物性 (7 日目)	M 1 0 0 (M P a)	1. 6	1. 5	2. 1	2. 1
	T B (M P a)	5. 2	6. 0	5. 5	5. 6
	E B (%)	3 5 0	4 2 0	3 4 0	4 1 0
深部硬化性	一日目 (mm)	4. 8	4. 9	3. 0	3. 5
	二日目 (mm)	7. 0	6. 9	4. 7	7. 5
接着強度	剪断強度 (M P a)	4. 0	4. 5	3. 4	3. 2

表 2 より本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は車両に用いるダイレクトグレージング用シーリング材として十分な破断強度や破断時伸び (ゴム弾性) をバランス良く有していることがわかった。また接着強度が高く、ダイレクトグレージング用シーリング材として十分大きい硬化速度を有していることがわかった。

#### 【0 0 6 9】

#### 【発明の効果】

本発明の硬化性樹脂組成物は反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 8 5 % 以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを硬化成分としているおり、強度、伸び物性等のバランスが良く、十分な破断強度や伸び、硬化速度、接着強度をもつためダイレクトグレージング工法によるガラス部材の取り付けに好適

である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な機械強度、接着強度、ゴム弾性及び作業性を有する新規な硬化性組成物及びこの組成物を用いたダイレクトグレージング方法を提供すること

【解決手段】 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 8 5 % 以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー及び ( I I ) 補強性フィラーを含有する硬化性樹脂組成物、及びダイレクトグレージング工法により車両にガラス部材を取り付ける方法において、シーリング材として前記硬化性樹脂組成物を用いる車両へのガラス部材の取り付け方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社